

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11189614 A**(43) Date of publication of application: **13.07.99**

(51) Int. Cl

C08F 8/04**C08F232/06****C08F297/06****G02B 1/04****G02B 6/00****G11B 7/24**(21) Application number: **10287007**(22) Date of filing: **08.10.98**(30) Priority: **09.10.97 JP 09277045**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **NAKANO YASUHIRO
SATOU KAZUISHI****(54) OPTICAL MATERIAL FOR LIGHT
TRANSMISSION****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical material excellent in various properties by using a product of hydrogenation of a homopolymer of 1,3-cyclohexadiene or of a copolymer of this monomer with another comonomer.

SOLUTION: This material consists of a hydrogenation polymer obtained by hydrogenating at least 50% of the C-C double bonds of a polymer having a main chain represented by the formula: $[-(A)_a-(B)_b-(C)_c-(D)_d-(E)_e-]$

and having an Mn of 5,000-5,000,000, a light transmittance of 87% or above, and a Tg of 210-250°C. In the formula, A to E are monomer units which constitute the main chain of the polymer and may be arranged in arbitrary order, (a) to (e) are each the wt.% of each monomer based on the total weight of A to E, the sum of (a) to (e) is 100, 60 ≤ 2a ≤ 100, and (b), (c), (d), and (e) satisfy 0 ≤ 2b, c, d, or e ≤ 40. A is a 1,3-cyclohexadiene monomer unit, B is a chain-like conjugated diene monomer unit, C is a vinylaromatic monomer unit, D is a polar monomer unit; and E is an ethylene/α-olefin unit.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189614

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 8/04

C 0 8 F 8/04

232/06

232/06

297/06

297/06

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

6/00

3 9 1

6/00

3 9 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-287007

(22) 出願日

平成10年(1998)10月8日

(31) 優先権主張番号

特願平9-277045

(32) 優先日

平9(1997)10月9日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 仲野 靖浩

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 一石

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 光透過用光学材料

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性・耐候性に極めて優れ、しかも透明性、低複屈折、低吸水性、高剛性、耐衝撃性、耐磨耗性、耐薬品性等の光学材料に不可欠な諸特性をバランス良く有する光透過用光学材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 1, 3-シクロヘキサジエン重合体、または1, 3-シクロヘキサジエンと他の共重合性モノマーとからなる共重合体(1, 3-シクロヘキサジエンを60wt%以上)の炭素-炭素二重結合部分を50%以上水素添加して得られる水素化重合体で、数平均分子量が5,000~5,000,000、光透過率が87%以上、ガラス転移温度が210~250℃である水素化重合体からなる光透過用光学材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)により表される高分子主鎖を有する重合体の炭素-炭素二重結合部分を50%以上水素添加して得られる水素化重合体で、数平均分子量が

$$[-(A)a-(B)b-(C)c-(D)d-(E)e-] \quad (I)$$

(式(I)において、A~Eは高分子主鎖を構成するモノマー単位を表し、A~Eはどの順序に配列されていても良い。a~eは、モノマー単位A~Eの全重量に対するモノマー単位A~Eのそれぞれのwt%を表し、a~eは次の関係を満足する。 $a+b+c+d+e=100$ 、 $60 \leq a \leq 100$ 、 $0 \leq b < 40$ 、 $0 \leq c < 40$ 、 $0 \leq d < 40$ 、および $0 \leq e < 40$ 。

(A) : 1, 3-シクロヘキサジエンモノマー単位。

(B) : 鎖状共役ジエン系モノマー単位から選択される、一種または二種以上のモノマー単位。

(C) : ビニル芳香族系モノマー単位から選択される、一種または二種以上のモノマー単位。

(D) : 極性モノマー単位から選択される、一種または二種以上のモノマー単位。

(E) : エチレン、および α -オレフィン系モノマー単位から選択される、一種または二種以上のモノマー単位、である。)

【請求項2】 水素化重合体がブロック共重合体である請求項1記載の光透過用光学材料。

【請求項3】 式(I)により表される高分子主鎖を有する重合体の1, 3-シクロヘキサジエンモノマー単位で構成される連鎖((A)a)中の1, 2-結合体と1, 4-結合体のモル比(1, 2-結合体/1, 4-結合体)が40/60~90/10であることを特徴とする請求項1または2記載の光透過用光学材料。

【請求項4】 請求項1、2または3記載の光透過用光学材料からなるディスプレイ用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1, 3-シクロヘキサジエン単独、または該モノマーと他の共重合性モノマーを特定の有機金属重合触媒の存在下で共重合して得られる重合体を水素添加して得られる水素化重合体からなる光透過用光学材料に関する。

【0002】

【従来の技術】透明性樹脂は自動車部品、照明機器、電気部品等の通常の透明性が要求される成形材料として広く使用されてきた。さらに近年ではより高性能な透明性樹脂が、軽量、良好な成形性、耐衝撃性、低価格を背景に、光学用プラスチックとしてスチールカメラ、光ピックアップ、複写機用の光学レンズ材料として、またビデオディスク、コンパクトディスク、記録・消去・再生可能な光ディスク、液晶プラスチック基板、光ファイバー、メガネレンズ等に幅広く使用されるようになってきている。

5,000~5,000,000、光透過率が87%以上、ガラス転移温度が210~250℃である水素化重合体からなる光透過用光学材料。

【0003】光透過光学材料用プラスチックとしては、従来より主にポリメタクリル酸メチル(PMMA)やポリカーボネート(PC)等が使用されてきたが、特に前者は吸水性に、また後者は射出成形時の複屈折等の問題を抱えている。さらにPMMAとPCのガラス転移温度はそれぞれ約105℃および140℃と低く、熱変形温度もそれぞれ80~90℃および120~140℃程度である。しかもPMMAは比較的低い温度で解重合に基づく分解反応が起こり、またPCは縮合系ポリマーであるため特に成型時における残存水分による加水分解が懸念されるため、両者とも耐熱性は十分とはいえない。このような課題に対し改良PMMAおよびPC等が光学グレードとして種々開発されてきたが、高度化するユーザーの要求に応えることは益々困難になってきているのが現状である。

【0004】最近、これらの高分子材料の欠点を改良しようとする新たな高分子材料として多環ノルボルネン系モノマーを用いた種々の環状ポリオレフィンが開発されている。例えば特公平2-9619号公報や特開昭60-26024号公報にはテトラシクロドデセン類とノルボルネン類の開環共重合体の水素化物が透明性、耐水性、および熱的性質に優れることが記載されている。また特開昭60-168708号公報や特開昭61-292601号公報にはテトラシクロドデセン類またはそれ以上の多環ノルボルネン系モノマーと α -オレフィンとの付加重合体が透明性、耐熱性、耐薬品性、耐水性等に優れている事が開示されている。さらに特公平8-26124号公報には種々の官能基を有するテトラシクロドデセン誘導体を重合して、耐熱性、光学的性質、低吸水性の改善された重合体が開示されている。そして、これら公報に記載された新規環状オレフィン重合体のガラス転移温度は190℃前後の高い値が、また熱変形温度も120~165℃であることが示されている。

【0005】しかしながら、これらの重合体が分子骨格に有する環状構造は5員環構造であったり、ビシクロもしくはそれ以上のポリシクロ構造であり、特異的に安定な構造として知られる6員環構造と比較すれば骨格のひずみエネルギーが高い。従って、これら重合体を熱または光等の外部刺激に長時間暴露した場合の長期耐熱性もしくは耐候性(耐光性)には根本的に限界があると予想され、光学材料原料として最適とはいえない。実際、現在の光学材料用プラスチックのニーズは多岐にわたっており、耐熱性が要求される分野では熱変形温度が120~165℃であっても寸法安定性等において不十分な場合がある。例えば自動車用のヘッドランプリフレクター

(反射板)、特にそのヘッドランプ近傍は極めて高温になるため、高い耐熱性、すなわち高温に対する長期安定性が要求されている。

【0006】また自動車や飛行機等に搭載される事で高温になる恐れのある機器類に使用されるレンズ類(車載CD用レンズやプラスチック光ファイバー等)も同様であり、その様な高耐熱性光透過用光学プラスチック材料の要求は次世代技術、例えば宇宙産業の発展等にも伴い今後益々多くなると予想される。また耐候性が要求される箇所として自動車用ヘッドランプレンズがあげられる。これは今後ヘッドランプのハロゲンからメタルハライドへの移行が本格化する事が予想され、この際発生する大量の紫外線に抵抗する材料要求があることに対応する。この問題は紫外線吸収剤等のコーティングといった従来の技術で回避する事はある程度可能である。しかしながら根本的にこれらの課題を解決するには、高分子を一次構造から見直し、熱変形温度が $120\sim 165^{\circ}\text{C}$ を越える様な高性能光学材料用プラスチックを設計してゆく事が要求されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性・耐候性に極めて優れ、しかも透明性、低複屈折、低吸水性、高剛性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐薬品性等の光学材

[—(A)a—(B)b—(C)c—(D)d—(E)e—] (I)

(式(I)において、A～Eは高分子主鎖を構成するモノマー単位を表し、A～Eはどの順序に配列されていても良い。a～eは、モノマー単位A～Eの全重量に対するモノマー単位A～Eのそれぞれのwt%を表し、a～eは次の関係を満足する。 $a+b+c+d+e=100$ 、 $60\leq a\leq 100$ 、 $0\leq b<40$ 、 $0\leq c<40$ 、 $0\leq d<40$ 、および $0\leq e<40$ 。

(A): 1, 3-シクロヘキサジエンモノマー単位。

(B): 鎖状共役ジエン系モノマー単位から選択される、一種または二種以上のモノマー単位。

(C): ビニル芳香族系モノマー単位から選択される、一種または二種以上のモノマー単位。

(D): 極性モノマー単位から選択される、一種または二種以上のモノマー単位。

(E): エチレン、および α -オレフィン系モノマー単位から選択される、一種または二種以上のモノマー単位、である。)

2. 水素化重合体がブロック共重合体である1記載の光透過用光学材料、

3. 式(I)により表される高分子主鎖を有する重合体の1, 3-シクロヘキサジエンモノマー単位で構成される連鎖((A)a)中の1, 2-結合体と1, 4-結合体のモル比(1, 2-結合体/1, 4-結合体)が $40/60\sim 90/10$ であることを特徴とする1または2記載の光透過用光学材料、

4. 1, 2または3記載の光透過用光学材料からなる

料に不可欠な諸特性をバランス良く有する光透過用光学材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、熱的に極めて安定な6員環構造を有する共役ジエンモノマーとして1, 3-シクロヘキサジエン(以下CHDと略す。)を採用し、光透過用光学プラスチックまたはその原料として好適な高分子材料を開発すべく鋭意検討した結果、CHDを重合して得られる重合体、または必要に応じて他のコモノマーとともに共重合したものを水素添加したポリマーが、光透過用光学材料として用いる上で必須となる耐水性、透明性、低複屈折、低吸水性、高剛性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐薬品性に優れ、しかも特に高いガラス転移温度および熱変形温度を有するため上述した様な耐熱性・耐候性を要求される光学材料として最適であることを見出し、本発明に至った。

【0009】すなわち本発明は、

1. 下記式(I)により表される高分子主鎖を有する重合体の炭素-炭素二重結合部分を50%以上水素添加して得られる水素化重合体で、数平均分子量が5,000～5,000,000、光透過率が87%以上、ガラス転移温度が $210\sim 250^{\circ}\text{C}$ である水素化重合体からなる光透過用光学材料、

ディスプレイ用基板、である。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光透過用光学材料は、CHD単独重合体、またはCHDモノマーと他の共重合性モノマーとを共重合させて得られる共重合体を水素添加して得られる水素化重合体からなることを特徴とするものである。本発明で用いられる共重合体において、CHDと共重合可能なモノマー(以下コモノマーと略す。)としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等の鎖状共役ジエン系モノマー、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルスチレン等のビニル芳香族系モノマー、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、メチルビニルケトン、 α -シアノアクリル酸メチル等の極性ビニルモノマーもしくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、環状ラクトン、環状ラクタム、環状シロキサン等の極性モノマー、あるいはエチレン、 α -オレフィン系モノマー等を挙げることができる。特に成形体への耐衝撃性付与の点から、鎖状共役ジエン系モノマーに属する1, 3-ブタジエンやイソプレンが好ましい。一般に、1, 3-ブタジエン重合体連鎖中には1, 2-結合体と1, 4-結合体が存在し、1, 2-結合体のモル比が40を下回ると、水素化した場合、結晶性を有するようになる。重合体中の結晶領域の混在は重合体構造の不均一性をもたらし、透明性を著しく阻害する。したがって、1, 3-ブ

タジエン重合体連鎖中の1, 2-結合体のモル比は40より大きいことが好ましい。

【0011】本発明における上記モノマーとの共重合比(重量比)はCHD/モノマー=60/40~100/0であり、好ましくは70/30~100/0、より好ましくは75/25~100/0、特に好ましくは90/10~100/0の範囲である。モノマーが多すぎるとCHD由来の光学特性や耐熱性が低下し、しかも成形体の弾性率も低下するため好ましくない。

【0012】本発明における共重合体としては、ランダム共重合体やブロック共重合体等が挙げられるが、高耐熱性(高ガラス転移温度や高熱変形温度)を保つためには、CHD連鎖長が大きい程好ましいことから、ブロック共重合体が最適である。本発明のCHDの重合においては、重合様式として1, 2-結合体と1, 4-結合体が存在する。本発明の重合体におけるCHD重合体連鎖中の1, 2-結合体と1, 4-結合体のモル比(以下1, 2/1, 4比と略す。)は40/60~90/10であることが好ましい。より好ましくは40/60~70/30の範囲である。この1, 2/1, 4比は¹H-NMRで算出することができる。

【0013】本発明で用いられる水素化重合体は、上記のCHD単独重合体、またはCHDモノマーと他の共重合性モノマーとを共重合させて得られる共重合体の炭素-炭素二重結合部分の水素化率が50%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上の水素化重合体である。水素化率が50%未満であると得られた水素化重合体のは耐熱性、耐候性が発現するために不充分である。尚、該水素化率は、上記式(I)で表される重合体中に含まれる全ての炭素-炭素二重結合を基準とした水素化率を表すものである。

【0014】また、該水素化重合体の数平均分子量は5,000~5,000,000、好ましくは10,000~500,000の範囲である。数平均分子量が5,000未満であると、著しく脆弱な固体もしくは粘ちような液体となり工業材料としての価値は極めて低いものになってしまう。一方、数平均分子量が5,000,000を超えると、重合時間が長くなり溶液粘度が著しく高くなる等の工業的な生産において好ましくない結果を招くことになる。この様な水素化重合体の特徴を考慮すると、CHD単独重合体は、数平均分子量が10,000~200,000の範囲が、また、ブロック共重合体においては、5,000~400,000の範囲が特に好ましい。

【0015】本発明における数平均分子量とは、重合体を1, 2, 4-トリクロロベンゼンに溶解し、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法により測定される高分子鎖の標準ポリスチレン換算の数平均分子量である。本発明の水素化重合体のガラス転移温度は210~250℃、好ましくは215~240℃であ

る。ガラス転移温度が210℃未満であると熱変形温度が低下し、耐熱性が不十分となる。また250℃を超えると熔融温度が極めて高くなり成形が困難になる。

【0016】本発明におけるガラス転移温度とはDSC法により測定された値であり、共重合体の場合にはCHD重合体連鎖由来の高温側の値をガラス転移温度とした。また、本発明で用いられる水素化重合体の光透過率は87%以上であり、好ましくは、90%以上である。光透過率が87%未満であると、光透過用光学材料としての工業的価値を失ってしまう。

【0017】本発明の前記式(I)で表される高分子主鎖を有する水素化前の重合体は、いかなる製造方法によって得られたものであっても良く、特に制限を受けるものではないが、反応温度、重合収率、触媒コスト、さらに重合体の分子量、分子量分布、および一次構造制御の観点から、工業的に最も好ましい重合方法として以下に記載した方法が挙げられる。この方法は、1, 3-シクロヘキサジエンを、*n*-ブチルリチウムの様なアルキルリチウム類とN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)の様なアミン類とを特定の比率で組み合わせて得られる有機金属錯体を触媒としてリビング重合するものであり、こうして得られる重合体の特徴は、他の方法で得られたものより相対的にガラス転移温度が高くなり、またブロック共重合による種々の分子設計が可能である等の利点があるので、用途によっては有利である。

【0018】従来のリビングアニオン重合触媒は、CHDの様な、立体障害が大きく重合困難なモノマーに対して工業的に採用できる十分な重合活性を全く有しておらず、熱的に極めて安定な6員環構造モノマーを高分子主骨格としてポリマー鎖中に定量的に導入することは困難であった。これに対してIA族金属を含有する有機金属化合物と、該有機金属化合物と錯体形成能を有する有機化合物(錯化剤)を組み合わせる重合触媒とする方法を用いると、CHDの重合がリビング的に進行するため、従来にない高分子量の1, 3-シクロヘキサジエン重合体(以下PCHDと略す。)が得られ、しかも他の共重合モノマーを定量的に導入する事が可能となった。

【0019】この重合方法では反応がリビング的に進行するため、PCHDの分子量調節が自由に行うことができ、目的に応じた分子量設計が可能である。さらに他のモノマーと共重合した場合でも得られるポリマーのブロック性が極めて高く、PCHDが本来有する高ガラス転移温度を保持したまま靱性を加える事ができる。発明の実施の形態中に記載した様に、実際本重合方法を用いてCHDとスチレン(Sty)をモノマー重量比CHD/Sty=80/20で共重合した場合、得られたポリマーのDSC測定ではポリスチレン(PSty)連鎖およびPCHD(未水添)連鎖に由来するガラス転移温度が明確に分離して現れた。またパルスNMR装置(日本電

子製JNM-MU25)を用いてポリマー中の全プロトンのスピン-スピン緩和時間(T₂)を170℃で測定したところ、未水添PCHD連鎖に由来する緩和成分(T₂=11μs)が75モル%と比較的定量的に存在する事も分かり、共重合体のブロック性、特にPCHD連鎖のブロック性が高いことが明らかとなった。従ってこの様なブロック重合体を水素化する事によって、光学特性だけでなく、耐熱性にも優れ、しかも共重合によって靱性を付与する事で機械特性のバランスにも極めて優れた本発明の重合体を提供する事が可能となった。

【0020】上記重合法に用いられる重合触媒は、IA族金属を含有する有機金属化合物およびそれと錯形成能を有する有機化合物(錯化剤)によって構成される。該有機金属化合物に用いることが可能なIA族金属とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムであり、特に好ましいIA族金属としてリチウムを例示する事ができる。これらIA族金属は、一種でも必要に応じて二種以上の混合物であっても構わない。

【0021】重合触媒に好適に用いられる有機リチウム化合物とは、炭素原子を少なくとも一個以上含有する有機分子または有機高分子に結合する、一個または二個以上のリチウム原子を含有する化合物である。上記有機分子とは、C₁~C₂₀のアルキル基、C₂~C₂₀の不飽和脂肪族炭化水素基、C₅~C₂₀のアリール基、C₃~C₂₀のシクロアルキル基、C₄~C₂₀のシクロジェニル基である。

【0022】重合触媒に用いられる有機リチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、iso-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、アリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、シクロペンタジェニルリチウム、インデニルリチウム、ブタジェニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等、あるいはポリブタジェニルリチウム、ポリイソプレニルリチウム、ポリスチリルリチウム等、高分子鎖の一部にリチウム原子を含有するオリゴマー状もしくは高分子状の従来公知な有機リチウムを例示する事ができる。好ましい有機リチウム化合物として、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウムを例示する事ができる。特に工業的に採用できる最も好ましい有機リチウム化合物として、n-ブチルリチウムを例示する事ができる。

【0023】重合触媒において採用されるIA族金属を含有する有機金属化合物は、一種でも、必要に応じて二種以上の混合物であっても構わない。IA族金属を含有する有機金属化合物と錯形成能を有する有機化合物(錯化剤)としては、アミン類、エーテル類、チオエーテル

類が好ましく、またこれらの錯化剤は一種でも必要に応じて二種以上の混合物であっても構わない。

【0024】特に本発明に用いられる好ましい錯化剤として錯化能力も高く、工業的にも広く用いられるものとしてアミン類が挙げられる。その中でも第三(三級)アミン類が最も好ましい。第三アミン化合物の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N,N',N'-テトラメチルジアミノメタン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルー1,3-プロパンジアミン、テトラメチルジエチレントリアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、4,4'-ビピリジル等があげられるが、最も好ましい第三アミン化合物としては、PCHD連鎖の1,2/1,4比を含め、重合体のマイクロ構造を制御することの可能なテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)があげられる。

【0025】上記有機金属化合物と錯化剤よりなる重合触媒の調製方法は特に制限されるものではなく、必要に応じて従来公知の技術を採用する事ができる。例えば、不活性ガス雰囲気下に有機金属を有機溶媒に溶解し、これにアミン類の溶液を添加して一定時間保った後、重合触媒(錯体)を単離することなく、モノマーを添加して重合を行うことも可能である。

【0026】重合触媒を調製する際に、構成する有機金属化合物と錯化剤の配合比は、錯化剤をM₁ mol、有機金属化合物をM₂ molとすると、M₁/M₂=30/1~1/30の範囲であることが好ましく、特にM₁/M₂=20/1~1/20の範囲であることが、高収率に重合体を得る上で最も好ましい。重合方法も特に制限されるものではなく、気相重合、塊状重合、もしくは溶液重合等を採用する事ができる。溶液重合の場合に使用できる重合溶媒としては、n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンの様な脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、デカリンの様な脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの様な芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの様なエーテル類があげられる。これらの重合溶媒は一種でもあるいは二種以上の混合物であっても構わない。

【0027】重合温度は-100~120℃、最も好ましくは0~100℃の範囲で実施する事ができる。さらに工業的観点からは、室温~80℃の範囲で実施する事が有利である。重合系の圧力は上記重合温度範囲でモノマーおよび/または溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲で行えば良く、特に限定するものではない。

【0028】重合反応に要する時間は、目的あるいは重合条件によって種々異なったものになるため特に限定す

る事はできないが、通常は48時間以内であり、特に好適には1~10時間の範囲で実施される。また重合系の雰囲気は乾燥した窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気であることが望ましい。本反応における重合方法においては、重合に先立って触媒成分の一部の組み合わせ、あるいは全てを予備反応あるいは熟成し、予め重合触媒となる錯体化合物を合成しておくことは本発明の重合体を得るために好ましい方法である。

【0029】本発明における重合停止剤としては、水、アルコール、多価アルコール、フェノール等が用いられる。停止剤の添加量は、一般に重合体に対して0.001~10wt%の範囲で使用される。本発明の水素化重合体は、重合反応が所定の重合率を達成した後に、引き続いて重合体の炭素-炭素二重結合部分に水素付加反応を実施する事によって製造する事ができる。

【0030】水素化反応は重合体および水素化触媒の存在下に、水素雰囲気下において実施される。反応形式は従来公知の方法を採用できる。例えば、バッチ式、セミバッチ式、連続式あるいはそれらの組み合わせ等のいずれでも採用可能である。水素化反応触媒としては、従来公知の均一触媒および不均一触媒のいずれも用いることができ、本発明の水素化率を満たせば、特にその種類、量は制限されない。

【0031】水素化触媒に含有される金属として工業的に特に好ましいものとしては、チタン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム等があげられる。これらの金属はエーテル、アミン、チオール、ホスフィン、カルボニル、オレフィン、ジエン等の官能基を有する有機化合物（配位子）と組み合わせた均一触媒として使用しても良いし、また活性炭、アルミナ、硫酸バリウム、シリカ、チタニア、ゼオライト、架橋ポリスチレン等の担体に担持させて不均一触媒として使用しても構わない。工業的観点から、特に好ましいのは水素化触媒回収可能な不均一触媒である。本反応における水素化触媒の使用量は、水素化条件によって適宜選択されるが、一般には重合体に対して金属の重量濃度として10ppm~50wt%の範囲である。

【0032】水素化反応に用いる溶媒として好ましいものとしては、n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンの様な脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、デカリンの様な脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの様な芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの様なエーテル類があげられる。これらの水素化反応溶媒は一種でもあるいは二種以上の混合物であっても構わない。

【0033】水素化反応の温度は0~300℃の範囲であり、特に好ましくは30~200℃である。水素化反応の圧力は、通常1~250kgf/cm²の範囲であ

り、特に好ましくは5~150kgf/cm²である。水素化反応に要する時間は、重合体溶液の濃度、反応系の温度、圧力とも関係するために特に限定することはできないが、通常5分~240時間の範囲で実施する事ができる。

【0034】本発明の重合体は、周知の方法によって光透過用光学材料に成型加工することができる。すなわち射出成形、圧縮成型、押し出し成型、インフレーション成形、ブロー成形、インジェクションブロー成形、切削成形、回転成形、真空成形、圧延成形、カレンダー加工、キャスト成形法などを採用する事ができる。本発明の重合体は、耐衝撃性、柔軟性等を向上させるために、通常用いられる改質剤、例えばスチレン/ブタジエン系ジブロックおよびトリブロックコポリマー（水添型）や、エチレン、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、プロピレン、グリシジルメタクリレート等から選ばれるモノマーを組み合わせる重合して得られる種々のグラフトコポリマー、さらにポリカーボネート/アクリロニトリル/スチレン系グラフトコポリマー等をブレンドして用いることも可能である。

【0035】本発明で用いられるシクロヘキサジエン系重合体及び水素化重合体はその分子鎖中もしくは末端に反応性官能基を有していても良い。反応性官能基を付与する為には、通常アニオン重合末端や二重結合と反応する事が知られている公知の化合物を重合反応に引き続いて加えればよい。そのような化合物例としては、メチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、メチルトリス（エチルメチルケトオキシム）シラン、メチルトリス（N, N'-ジエチルアミノキシ）シラン等のシリル化剤、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシド等のオキシド類、テトラブトキシチタン等のチタン化合物、塩素、臭素、塩化水素等のハロゲン類、過酸化水素やメタクロロ過安息香酸等の過酸化物、その他アルミニウムイソプロポキシド、トリイソプロポキシボラン、クロロ酢酸エチルなどが挙げられる。

【0036】また、本発明の重合体には種々の添加剤が含まれていても良い。例えば、シクロヘキサジエン系重合体、その部分または完全水素化重合体、および分子鎖中や分子鎖末端に反応性官能基を有するシクロヘキサジエン系重合体と反応しうる物質として、炭素-炭素二重結合や各種官能基と反応しうる通常の化合物が使用可能である。具体的には、ジビニルベンゼン、トリアリルアミン、イソシアヌル酸トリアリル、シアヌル酸トリアリル、クエン酸トリアリル、トリメリット酸トリアリル等の不飽和化合物、メチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等のシラン化合物、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネー

ト、トリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物、ジチオアジピン酸やペンタメチレンジチオール等のメルカプタン化合物の他、ジアミン、アルデヒド、ジカルボン酸、ジカルボン酸ジクロリドなどの一般に架橋剤として用いられる化合物群が挙げられる

本発明の光透過用光学材料は、公知の酸化防止剤、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、フェニル-β-ナフチルアミン等、あるいは紫外線吸収剤、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾキノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2'-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等を添加することで安定化させることは可能である。また加工性向上のために滑剤等を用いても良い。

【0037】本発明による光透過用光学材料には、その表面に、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法等の方法により無機化合物、有機シリコン化合物、アクリル系モノマー、ビニルモノマー、メラミン樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂などをハードコートする事により、さらに耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性、透明性、高剛性、耐摩耗性等を向上させることも可能である。

【0038】この様にして本発明で得られた重合体は、ガラス転移温度が高いことから明らかなように特に耐熱性・耐候性に優れ、さらに低吸水性、高透明性、低複屈折、高耐薬品性等の特性も併せ持つ。従って、本発明の光透過用光学材料は特に耐熱性を要求される光透過用材料、光学用レンズ、自動車用ヘッドライトレンズ、自動車用ヘッドライトリフレクター、光ディスク（青色レーザー用）、光ファイバー、GI型光ファイバーのコア部、ガラス窓用途などの光学分野で使用できる。

【0039】本発明による光透過用光学材料の用途は特に制限されるものではなく、広範囲に渡って使用することができる。例えば、光透過性の必要な半導体（EPROM等）用封止樹脂、光磁気記録膜の保護層、ローパスフィルタ、光学メモリディスク透明容器包装材、光拡散板、プリズム、太陽電池、パワーオブティックス、液晶ディスプレイ用位相板、透明性を有するプラスチック基板、反射型液晶フィルム基板、情報記録媒体素子用防湿層、導光板、導波路、偏光フィルム、光磁気ディスク基板、赤外線カットフィルタ、ファクシミリ等の光学式文字読み取り装置、光学的バンドパスフィルタ、電線被覆材、電子写真感光体用の保護層、フレキシブル基板、フォトマスクの防塵用カバー等の光学・電気電子部品材料、スチームアイロンの水タンク、電子レンジ用部品などが挙げられる。特に、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、タッチパネル、ELディスプレイ、電界放出型ディスプレイ等に使用されるガラス基板代替材料として使用することが好ましい。これらディスプレイに

使用されるガラス基板は、光学特性、耐熱性などに優れるため、広く使用されている。しかし、ガラスはプラスチックに比べて、比重が大きい、耐衝撃性に劣るという欠点を有している。特に、液晶ディスプレイを携帯機器に搭載する場合、軽量化のために厚さ数百μmオーダーの薄いガラス基板が使用されているが、ガラスはその脆性のため、製造プロセス上の困難性が高い。また、液晶ディスプレイ作製時、および機器使用時のガラス基板破損が大きな問題となっている。また、プラズマディスプレイの場合、大画面化のためには薄型・軽量化が必須条件である。プラスチックはガラスに比べて、生産コストが低く、容易に成形でき、様々な形状に成形することができる。

【0040】また、優れた透明性、耐摩耗性が要求される電子写真感光体用の保護層や吸水性の高いポリイミドに代わる低吸水性、良好な機械的強度及び耐折性にも優れるフレキシブル基板としての使用も有利である。また、μ-TAS用材料や透明性に優れたγ線や高温滅菌に十分耐えうる耐熱・耐候性が必要な医療用器具として使用されることも有利であり、例えば、薬液容器、バイアル、アンプル、輸液用バッグ、輸液チューブ、医療器具の滅菌容器等がある。

【0041】

【発明の実施の形態】以下に実施例および比較例によって本発明を具体的に説明する。本発明に用いた薬品は入手しうる最高純度のものを用いた。一般の溶剤は常法に従って脱気し、不活性ガス雰囲気下、活性金属状態で脱水・脱気し、ついで蒸留、精製したものを用いた。

【0042】数平均分子量は1, 2, 4-トリクロロベンゼンに溶解しGPC法により得られた標準ポリスチレン換算量を示した。GPC装置はポリマーラボラトリー社製の高温GPCシステム（PL-GPC210）を用い、140℃で測定した。水素化率は、¹H-NMR

（日本電子製LA-300WB）を用い、オレフィン及びベンゼン環プロトンピークの消失から算出した。

【0043】PCHD連鎖中の1, 2-結合体と1, 4-結合体のモル比は、J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 36, 1657 (1998)に記載の方法に基づき、¹H-NMR（日本電子製LA-300WB）により算出した。ガラス転移温度は、DSC（パーキンエルマー社製DSC-7）を用い、昇温速度10℃/minで測定した。

【0044】耐薬品性（耐アセトン性）、耐候性、耐熱性は、得られた水素化重合体をシリンドー温度300℃に設定した射出成型機（東洋精機（株）製 ラボプラスチック）にて成形を行い、厚さ3mmの試験片を得、該試験片を用いて下記の通り行った。

・耐薬品性（耐アセトン性）は、アセトンに室温で20時間浸漬した後の試験片の外観から判断した。変化無しを○、膨潤（失透、白化）した場合を△、溶解した場合

を×とした。

・耐候性はサンシャインウエザーメータ (SWOMと略称する。) を用い、ブラックパネル温度 83°C、降雨条件下で 1000 時間後の試験片の外観から判断した。外観上変化無しを◎、若干の黄変の場合を○、若干の変形 (そり) および黄変の場合を△とした。

・耐熱性は、ASTM法 (D648) に準じ、試験片のたわみが 0.254 mm に達する温度が 165°C を越える場合を◎、120~165°C の場合を○、120°C 未満の場合を×とした。

【0045】比重は ASTM法 (D792) に、吸水率は ASTM法 (D570) に、光透過率は ASTM法 (D1003) に、屈折率および複屈折率は ASTM法 (D542) に、アイゾット衝撃強度は ASTM法 (D256) に準じて測定した。

【0046】

【実施例1】十分内部を乾燥し、さらに乾燥窒素置換した 1 リットルの耐圧オートクレーブに 400 g の脱水シクロヘキサンを入れ、続いて 10 mmol の *n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi) と 10 mmol の TMEDA を入れた。これを 70°C に昇温して 10 分保った後、40°C に降温して触媒溶液とした。これに 100 g の 1, 3-シクロヘキサジエン (CHD) を加え、40°C のまま 6 時間攪拌を行った。10 g のメタノールを加えて反応を停止させた後、反応液を多量のアセトンに注いだ。析出物を再度アセトンで洗浄した後、濾過、乾燥して白色重合体を得た。得られた重合体の収率は 98 wt % であり、数平均分子量は 3.18×10^4 、分子量分布 [重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n)] は 1.23 であった。¹H-NMR より算出した重合体における PCHD 連鎖中の 1, 2/1, 4 比は 51/49 であった。

【0047】次に得られた上記重合体を 80 g、硫酸バリウムに 5 wt % のパラジウムを担持させた水素化触媒 (5%-Pd/BaSO₄) を 16 g、および 800 g のシクロヘキサンを同様に乾燥した耐圧オートクレーブに入れ、一旦 100°C で重合体を溶解した後、内部を水素置換した。初期水素圧は 50 kgf/cm² とし、温度を 150°C に昇温して 4 時間水素化反応を行った。耐圧オートクレーブを室温まで冷却後、内容物から Pd/BaSO₄ を加圧濾過除去し、濾液をアセトンに注いで、濾過、乾燥後、白色水素化重合体を得た。¹H-NMR より算出した重合体の水素化率は 100% であり、数平均分子量は 3.23×10^4 、分子量分布は 1.26 であった。また DSC 法で測定されたガラス転移温度は 219°C であった。成形後、測定した得られた諸特性を、上記重合条件等と併せて表 1、表 2 に示す。

【0048】

【実施例2】十分乾燥し内部を窒素置換した 1 リットルの耐圧オートクレーブに 400 g の脱水シクロヘキサン

を入れ、続いて 5 mmol の *sec*-ブチルリチウム (*sec*-BuLi) と 6.5 mmol の TMEDA を入れた。これを 70°C に昇温して 10 分保った後、40°C に降温して触媒溶液とした。これに 100 g の 1, 3-シクロヘキサジエン (CHD) を加え、40°C のまま 8 時間攪拌を行った。10 g のメタノールを加えて反応を停止させた後、引き続き 20 g の 5%-Pd/BaSO₄ を加え、内部を水素置換した。初期水素圧は 60 kgf/cm² とし、温度を 150°C に昇温して 5 時間水素化反応を行った。オートクレーブを室温まで冷却後、内容物から水素化触媒を濾過除去し、濾液をアセトンに注いで、濾過、乾燥後、白色水素化重合体を得た。¹H-NMR より算出した水素化前の重合体における PCHD 連鎖中の 1, 2/1, 4 比は 50/50、水素化重合体の水素化率は 98% であり、数平均分子量は 4.33×10^4 、分子量分布は 1.30 であった。また DSC 法で測定されたガラス転移温度は 222°C であった。成形後、測定した諸特性を、上記重合条件等と併せて表 1、表 2 に示す。

【0049】

【実施例3】加えるモノマーを 95 g の CHD と 5 g の 1, 3-ブタジエン (Bd) にする以外は実施例 1 と同様にして重合反応を行った。加える順序は 1, 3-ブタジエン (Bd)、CHD の順序で行った。それぞれのモノマーが加えた順序で全て重合反応で消費されたことはガスクロマトグラフ ((株) 島津製作所製 GC-14A) で確認した。得られたジブロック重合体の収率は 95 wt % であり、数平均分子量は 3.22×10^4 、分子量分布は 1.36 であった。また ¹H-NMR より算出した共重合体の共重合比はほぼ定量的であった。続いて実施例 1 と同様にして水素化反応を行い、所定の処理後、白色水素化重合体を得た。DSC 法により明確なガラス転移点が 218°C に観測された。成形後、測定した諸特性を、上記重合条件等と併せて表 1、表 2 に示す。

【0050】

【実施例4】加えるモノマーを 90 g の CHD と 10 g の 1, 3-ブタジエン (Bd) にする以外は実施例 1 と同様にして水素化ジブロック重合体を得た。加える順序は 1, 3-ブタジエン (Bd)、CHD の順序で行った。それぞれのモノマーが加えた順序で全て重合反応で消費されたことはガスクロマトグラフ ((株) 島津製作所製 GC-14A) で確認した。測定した諸特性を、重合条件等と併せて表 1、表 2 に示す。

【0051】

【実施例5】加えるモノマーを 70 g の CHD と 30 g の 1, 3-ブタジエン (Bd) にし、*sec*-BuLi を 2.5 mmol、TMEDA を 3.25 mmol とする以外は実施例 1 と同様にして水素化トリブロック重合体を得た。加える順序は CHD 35 g、1, 3-ブタジエン (Bd) 30 g、CHD 35 g の順序で行った。そ

れぞれのモノマーが加えた順序で全て重合反応で消費されたことはガスクロマトグラフ（株）島津製作所製 GC-14A）で確認した。測定した諸特性を、重合条件等と併せて表1、表2に示す。

【0052】

【実施例6】加えるモノマーを90gのCHDと10gのイソブレン（Ip）にする以外は実施例1と同様にして水素ジブロック化重合体を得た。加える順序はイソブレン（Ip）、CHDの順序で行った。それぞれのモノマーが加えた順序で全て重合反応で消費されたことはガスクロマトグラフ（株）島津製作所製 GC-14A）で確認した。測定した諸特性を、重合条件等と併せて表1、表2に示す。

【0053】

【実施例7】加えるモノマーを80gのCHDと20gのスチレン（Sty）にする以外は実施例1と同様にして水素化ジブロック重合体を得た。加える順序はスチレン（Sty）、CHDの順序で行った。それぞれのモノマーが加えた順序で全て重合反応で消費されたことはガスクロマトグラフ（株）島津製作所製 GC-14A）で確認した。測定した諸特性を、重合条件等と併せて表1、表2に示す。

【0054】

【実施例8】加えるモノマーを70gのCHDと30gのスチレン（Sty）にする以外は実施例1と同様にして水素ジブロック化重合体を得た。加える順序はスチレン（Sty）、CHDの順序で行った。それぞれのモノマーが加えた順序で全て重合反応で消費されたことはガスクロマトグラフ（株）島津製作所製 GC-14A）で確認した。測定した諸特性を、重合条件等と併せて表1、表2に示す。

【0055】

【比較例1】加えるモノマーを50gのCHDと50gの1,3-ブタジエン（Bd）にする以外は実施例1と同様にして水素トリブロック化重合体を得た。加える順序はCHD25g、1,3-ブタジエン（Bd）50g、CHD25gの順序で行った。それぞれのモノマーが加えた順序で全て重合反応で消費されたことはガスクロマトグラフ（株）島津製作所製 GC-14A）で確認した。測定した諸特性を、重合条件等と併せて表1、表2に示す。

【0056】

【比較例2～3】光学グレードのポリメタクリル酸メチル（PMMA）およびポリカーボネート（PC）を実施例1と同様に成形し、諸物性を測定した。結果を表2に比較して示す。表2から明らかな様に、本発明の水素化重合体を用いれば、これまでに見られない高耐熱性、すなわち高ガラス転移温度および高熱変形温度を有し、しかも光学的性質、低吸湿性、耐候性、耐溶剤性に優れた光学用プラスチック材料を提供する事ができる。

【0057】

【実施例9】実施例1と同様にして水素化重合体を得た。得られた重合体の水素化率は100%であり、数平均分子量は 3.38×10^4 、分子量分布は1.30であった。成形後の試験片を用いて、ASTMD790により評価した曲げ弾性率は6100MPaであり、ASTMD785により評価したロックウェルR硬さは126以上であった。

【0058】

【実施例10】実施例7で得た水素化重合体を用い、鏡面仕上げされた成形型によって、厚さ0.2mmの透明基板を作成した。これら全ての透明基板の厚さを測定したところ、 0.2 ± 0.001 mmの範囲にあり、フィルム厚の均一性に優れているものであった。

【0059】

【実施例11】図1は液晶ディスプレイパネルのパネル断面形状を示す模式図である。実施例8で得た透明プラスチック基板1に傷防止のためのハードコート層2として、エポキシ系樹脂を塗布した後、130℃で焼成処理を行った。膜厚はおよそ1μmであった。透明プラスチック基板1の対向する面にはアンダーコート層3として、SiO_xを約0.1μm厚に蒸着した後、さらに透明導電膜4としてインジウム酸化錫を約0.2μm厚にスパッタ蒸着した。さらにトップコート層5およびポリイミドを約0.05μmになるようにスピンコートし配向膜6を形成した。さらに液晶接触部に対向する最外方側表面に偏光板7を積層した。このようにして、ガラス代替基板として本発明の透明光学材料を基板に用いたパネル材料を5個作製した。得られたパネル断面および表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、全てのパネル材料にはピンホールやクラックなどの欠陥は認められなかった。

【0060】

【表1】

実施例	モノ組成 (wt%)	重合収率 (wt%)	水素化率 (%)	Mn ($\times 10^4$)	Mw/Mn
実施例1	CHD ¹⁾ = 100	98	100	3.23	1.26
実施例2	CHD = 100	—	98	4.33	1.30
実施例3	CHD/Bd ²⁾ = 95/5	95	100	3.22	1.36
実施例4	CHD/Bd = 90/10	95	97	3.18	1.30
実施例5	CHD/Bd = 70/30	95	98	5.40	1.30
実施例6	CHD/Ip ³⁾ = 90/10	95	94	3.28	1.31
実施例7	CHD/Sty ⁴⁾ = 80/20	96	92	3.37	1.45
実施例8	CHD/Sty = 70/30	92	90	3.52	1.48
比較例1	CHD/Bd = 50/50	96	99	3.20	1.29

1) 1, 3-シクロヘキサジエン 2) 1, 3-ブタジエン 3) イソブレン
4) スチレン

【0061】

【表2】

	ガラス 転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	比重	吸水率 (%)	光透過率 (%)	屈折率	複屈折 ($\times 10^{-4}$)	7/17 μm の 衝撃強度 (J/m)	耐薬品性	耐傷性	耐熱性
測定法	DSC	D792	D570	D1003	D542	D542	D256	アセトン	SWOM	D648 (1.8MPa)
実施例1	219	1.00	<0.01	91	1.52	<5	20	○	◎	◎
実施例2	222	1.00	<0.01	91	1.52	<5	21	○	◎	◎
実施例3	218	0.99	<0.01	91	1.52	<5	22	○	◎	◎
実施例4	219	0.99	<0.01	91	1.52	<5	23	○	◎	◎
実施例5	210	0.96	<0.01	90	1.52	<5	48	○	◎	◎
実施例6	220	1.00	<0.01	90	1.52	<5	23	○	◎	◎
実施例7	216	1.00	<0.01	90	1.52	<5	20	△	○	◎
実施例8	210	1.02	<0.03	90	1.54	<5	20	△	△	○
比較例1	210	0.96	<0.01	90	1.50	<5	切断せず	○	◎	×
比較例2 (PMMA)	105	1.19	0.3	91	1.49	<5	17	×	○	×
比較例3 (PC)	140	1.20	0.2	87	1.59	<8	300	△	△	○

【0062】

【発明の効果】本発明により、耐熱性・耐候性に極めて優れ、しかも透明性、低複屈折、低吸水性、高剛性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐薬品性に優れた光透過用光学材

料を提供することが可能になった。

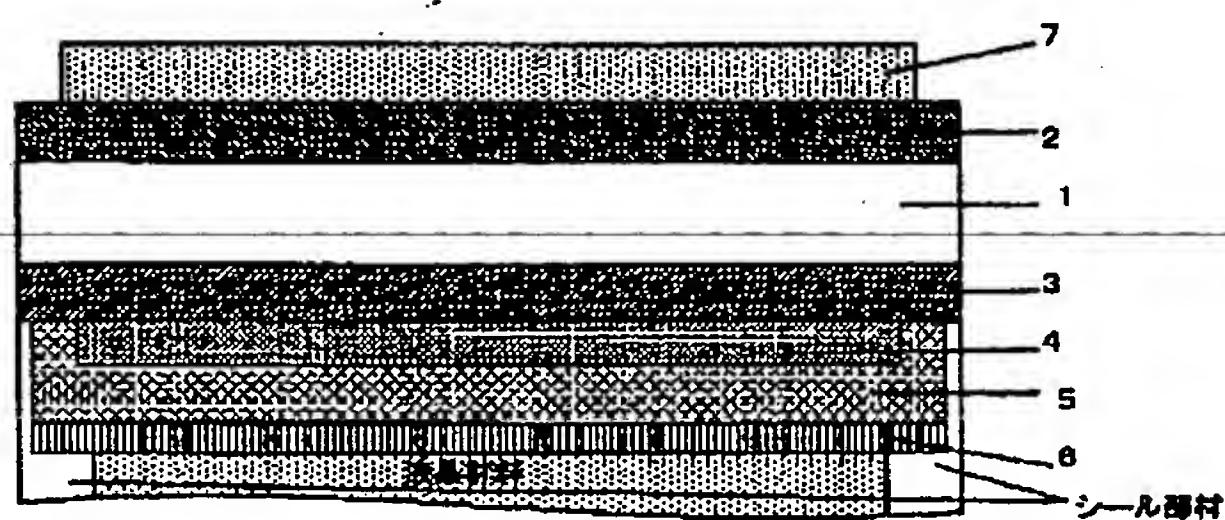
【図面の簡単な説明】

【図1】液晶ディスプレイパネルのパネル部分断面模式図である。

【符合の説明】

- | | |
|--------------|-----------|
| 1 透明プラスチック基板 | 4 透明導電膜 |
| 2 ハードコート層 | 5 トップコート層 |
| 3 アンダーコート層 | 6 配向膜 |
| | 7 偏光板 |

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 2 6

F I

G 1 1 B 7/24

5 2 6 N

